

**CROSSLINKED POLYMER****Publication number:** JP3106971**Publication date:** 1991-05-07**Inventor:** KAMIMIYA TAKAFUMI; YAMAMOTO AKIYUKI**Applicant:** SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES**Classification:****- International:** C08L101/10; C08G77/04; C08G77/06; C08L101/00;  
C08G77/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08G77/06;  
C08L101/10**- European:****Application number:** JP19890242615 19890919**Priority number(s):** JP19890242615 19890919**Report a data error here****Abstract of JP3106971**

**PURPOSE:** To prepare a crosslinked polymer which hardly dissolves in a solvent and suitable as the material of a wavelength changing element by conducting the condensation reaction of functional groups of a linear polymer with those of a silane compd. by hydrolysis, thereby crosslinking the linear polymer into a network structure. **CONSTITUTION:** A crosslinked polymer which comprises a linear polymer having at its both molecular ends silyl groups contg. functional groups capable of undergoing condensation reaction by hydrolysis and a silane compd. contg. functional groups capable of undergoing condensation reaction by hydrolysis, and in which the functional groups of the linear polymer are condensed with the functional groups of the silane compd. by hydrolysis to crosslink the linear polymer into a network structure. The crosslinked polymer is highly reactive with glass, and hardly extracted by solvent since the linear polymer is firmly crosslinked. Provided that the linear polymer exhibits a secondary non-linear optical effect, since the firmly crosslinked structure of the linear polymer hardly allows applied orientation to relax with time, the secondary non-linear optical effect remains unweakened so that the crosslinked polymer can be suitably used as the material of a wavelength changing element.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(J.P.)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-106971

⑬ Int. Cl. <sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)5月7日

C 08 L 101/10  
C 08 G 77/06

L T B  
N U A

8016-4 J  
6609-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全5頁)

⑮ 発明の名称 高分子架橋体

⑯ 特 願 平1-242615

⑰ 出 願 平1(1989)9月19日

⑱ 発 明 者 上 官 崇 文 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

⑲ 発 明 者 山 本 昭 之 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

⑳ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

㉑ 代 理 人 弁理士 亀井 弘勝 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

高 分 子 架 橋 体

2. 特許請求の範囲

1. 加水分解により縮合反応が進行する官能基を有するシリル基が両末端に結合した鎖状高分子と、加水分解により縮合反応が進行する官能基を有するシラン化合物とからなり、上記鎖状高分子とシラン化合物との上記両官能基を互いに加水分解により縮合させ、上記鎖状高分子を網目状に架橋させたことを特徴とする高分子架橋体。

2. 上記鎖状高分子が、少なくとも1つの上記官能基を有し、且つシラン化合物が少なくとも3つの上記官能基を有している請求項1記載の高分子架橋体。

3. 上記鎖状高分子が、少なくとも2つの上記官能基を有し、且つシラン化合物が2つの上記官能基を有している請求項1

記載の高分子架橋体。

4. 上記鎖状高分子が、上記シリル基を両端に有するポリエーテルである請求項1

記載の高分子架橋体。

5. 上記官能基がアルコキシ基である請求項1記載の高分子架橋体。

6. 上記鎖状高分子が2次の非線形光学効果を示す請求項1記載の高分子架橋体。

7. 上記鎖状高分子が、側鎖に2次の非線形光学効果を示す置換基を有する請求項1記載の高分子架橋体。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

この発明は、高分子架橋体に関し、より詳しくは、両末端にシリル基を有する鎖状高分子をシラン化合物で架橋した高分子架橋体に関する。

<従来の技術及び発明が解決しようとする課題>  
従来より、エレクトロニクスおよび光エレクトロニクス関連素材の機能および信頼性向上、並びに小型化に対応して、ガラスマトリックス等のセ

ラミミック原料においては、その純度向上、粒子形態の制御、異種元素の添加量や分布の均一性の制御等が要求されている。これらの要求を満たすため、近年ガラスマトリックス等の製造方法として、ゾルーゲル法が用いられている。このゾルーゲル法は、金属アルコキシドと所定の高分子とを溶媒中に均一に分散したゾルにおいて、金属アルコキシドを加水分解し、続いて高分子と縮合させ、ゲルを作成するものである。上記ゾルーゲル法により得られたゲルは、溶媒を除去した後、ガラスマトリックス等のセラミック原料として利用される。

ゾルーゲル法では、反応プロセスが100～400℃の比較的低い温度で行われるため、ゲルを構成する高分子が分解等する虞れない。そこで、ゾルーゲル法を利用し、新しい有機/無機複合体をつくる試みがなされている(H.-H.H. Huang et al., Polym. Bull., 14, 567 (1986), D. Ravaine et al., J. Non-Cryst. Solids, 82, 210 (1987), J.E. Mark et al., Polym. Bull., 18, 259 (1987))。

しかし、ゾルーゲル法において、金属アルコキシドと縮合する高分子の末端は水酸基であり、ガラスとの反応性が低く、ガラスマトリックスをゾルーゲル法を用いて製造する場合、容易に溶媒で抽出されるという問題があった。

一方、2次の非線形光学効果を示す有機材料(有機色素等)を高分子材料中に分散したり、2次の非線形光学効果を示す有機材料を側鎖に有する高分子化合物を用いて、電場により上記有機材料に所定の配向性を持たせて、非線形光学効果を有する光波長変換素子の材料を製造することが提案されている。

しかし、電場により配向された上記有機材料の配向性は時間と共に弱まり、上記波長変換素子の材料の非線形光学効果が時間の経過とともに弱まるため、波長変換素子材料として使用できないという問題があった。

また、ゾルーゲル法でシリカガラス中に上記有機材料等を分散する試みもなされているが、シリカガラスと有機材料との相溶性が低いため、ジメ

チルホルムアミドを10重量%程度混合しなければならないという問題があった。

この発明は、ゾルーゲル法で製造され、溶媒に溶出しにくく、波長変換素子材料として好適に使用することのできる高分子架橋体を提供することも目的とする。

<問題点を解決するための手段および作用>

上記問題を解決するためのこの発明の高分子架橋体は、加水分解により縮合反応が進行する官能基を有するシリル基が両末端に結合した鎖状高分子と、加水分解により縮合反応が進行する官能基を有するシラン化合物とからなり、上記鎖状高分子とシラン化合物との上記両官能基を互いに加水分解により縮合させ、上記鎖状高分子を網目状に架橋させたことを特徴とする。

この高分子架橋体は、両末端にシリル基を有する鎖状高分子を、シラン化合物を架橋剤として網目状に架橋したものである。したがって、この高分子架橋体は、ガラスとの反応性が高いものである。また、上記鎖状高分子とシラン化合物とがそ

れぞれ有する官能基同士が互いに加水分解により縮合しているので、鎖状高分子は強固に架橋されている。

また、この高分子架橋体は、上記鎖状高分子の分子量、組成を変えることにより、ガラス状からゴム状まで任意の物性を有するものとなることが可能である。

上記鎖状高分子は、下記一般式(I)で表すことができる。



(式中、Rは、直鎖状高分子を示し、Xは加水分解により縮合反応が進行する官能基を示し、Yは非官能基を示す。また、m, nは1～3の整数であり、m+n=3である。)

また、シリル化合物は、一般式(II)で表すことができる。



(式中、Aは加水分解により縮合反応が進行する官能基を示し、Bは非官能基を

示す。また、 $k+1$ は1~4の整数であり、 $k+1=4$ である。)

この高分子架橋体を製造する場合、一般式(I)で表される鎖状高分子と、一般式(II)で表されるシラン化合物とを溶媒中に均一に分散する。次いで、それぞれ官能基を加水分解し、続いて縮合することにより、シラン化合物を架橋剤として、上記鎖状高分子を網目状に架橋する。

上記 $k=2$ であり、 $m=2$ であれば、その鎖状高分子は、シラン化合物を架橋剤として、網目状に架橋される。

また、 $k=3\sim 4$ である場合、 $m\geq 1$ であれば、その鎖状高分子は、シラン化合物を架橋剤として、網目状に架橋される。この場合、一つの鎖状高分子がより多数の他の鎖状高分子と架橋されるので、鎖状高分子が構成する網目構造が密となり、より強固に架橋された高分子架橋体を得ることができる。

官能基である上記XまたはAとしては、例えば塩素原子、水酸基、アルコキシ基等を例示する。

ことができ、特に反応の制御が容易であるアルコキシ基が好ましい。

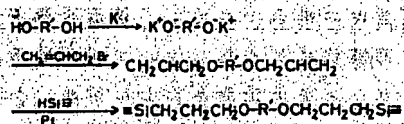
非官能基である上記YまたはBとしては、水素原子、アルキル基、フェニル基、カルボキシ基等の加水分解しない基を例示することができ、特にBとしては、アルキル基、フェニル基、カルボキシ基等が、上記シラン化合物と高分子との相溶性を高めるうえから好ましい。

上記鎖状高分子とシラン化合物を分散させる溶媒としては、エタノール、テトラエトキシシラン等が例示することができる。

鎖状高分子Rとしては、ポリエーテル、ポリエチレン、ポリエステル、ナイロン、ポリイミド、ポリメタクリル酸アミド等の直鎖状高分子が例示され、特にポリエーテルが好ましい。また、鎖状高分子Rとしては、該高分子の安定性のうえから、ケイ素原子が炭素原子に直接結合したものが好ましい。

そのような鎖状高分子を形成する方法としては、反応式(1)に示すように、両末端が水酸基の高分子

化合物の両末端にカリウム等を用いて、ビニル基を導入し、次いでヒドロシラン反応により、C-S結合を形成する方法等が例示される。



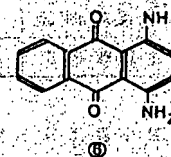
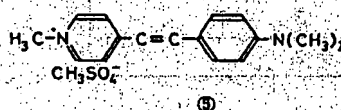
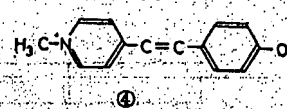
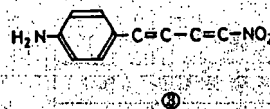
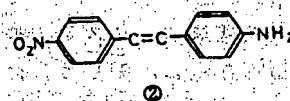
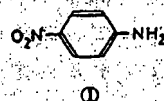
(式中、Rは鎖状高分子を示す)

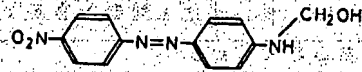
上記鎖状高分子を、2次の非線形光学効果を示すものとし、側鎖に2次の非線形光学効果を示す置換基を有するものとし、これを電場により配向させて2次の非線形光学効果を有するものとする事が可能である。

この高分子架橋体は2次の非線形光学効果を示す鎖状高分子が、シラン化合物を架橋剤として強固に架橋されたものであるため、電場により印加された配向が時間の経過により緩和する虞はない。

2次の非線形光学効果を示す置換基としては、励起状態で分子内電荷が生じる分子を用いること

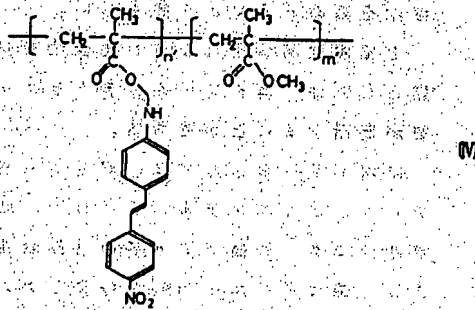
ができる。上記分子としては、分子内に電子供与性基、電子吸引性基を有してたものであればよく、例えば下記一般式①~⑥の2次の非線形光学効果を示す分子が例示でき、特に、2次の分子屈折率 $\beta$ が $2.0 \times 10^{-12}$  esu. 以上のものが、高い2次の非線形光学効果を示すうえから好ましい。





①

また、例えば下記一般式(Ⅳ)に示すように、2次の非線形光学効果を示す分子を、鎖状高分子の側鎖に結合させた場合は、上記分子の濃度を高めることができ好ましい。



(式中、 $m$ および $n$ は1以上の整数を示す)  
2次の非線形光学効果を示す有機材料の配向には、ソル-ゲル反応が進行し、ゲル化する直前から完全にゲル化するまで電場を印加すればよい。印加方法としては、対向電極で高分子架橋体を挟み、

あるポリ(オキシテトラメチレン)と、トリエチルシリル基とを混合し、攪拌しつつ1時間運流した後、開放系において50℃でゲル化を進行させ、完全にゲル化した。

#### 評価試験

実施例1、2および比較例1で得たゾルを所定量用いて、テトラヒドロフランを溶媒として、48時間ソックスレー抽出によって、高分子の抽出を行った。そして、抽出によるゲルの重量減少を調べた。その結果を第1表に示す。

第1表

	ゲルの重量減少(%)
実施例1	3.86
実施例2	8.47
比較例1	92.1

第1表より、実施例1、2で得られたゲルは、実施例3で得られたゲルに比べて、溶媒で抽出されにくいことが分かる。

該対抗電極に直流電流またはコロナ放電を印加する等の方法が挙げられる。

#### <実施例>

##### 実施例1

数平均分子量が980であり両末端が水酸基であるポリ(オキシテトラメチレン)と、トリエチルシリル基とを前記反応式(I)で示した反応により反応させた。得られた高分子とテトラエトキシランとをモル比0.49:1の割合で、エタノールとテトラヒドロフランとを1:1の割合で混合した溶媒に混合し、塩酸を触媒として常温で30分間攪拌した。次いで、混合物を攪拌しつつ1時間運流した後、開放系において50℃でゲル化を進行させ、完全に固化させた。

##### 実施例2

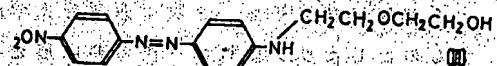
数平均分子量1850であり両末端が水酸基であるポリ(オキシテトラメチレン)を用いて、実施例1と同様に、ゲル化を行った。

##### 比較例1

数平均分子量1850であり両末端が水酸基で

##### 実施例3

実施例1を行う際、下記一般式(Ⅴ)で表される化合物を、ポリ(オキシテトラメチレン)に対して、1.0重量%の割合で混合し、該混合物をネサガラス上で薄膜状にゲル化した。ゲル化する直前に別のネサガラスを上記混合物上に重ね、ゲル化が完了するまで、1.00kV/cmの直流電場で印加を行った。



⑤

YAGレーザーを用いたMaker fringeの測定により、上記方法により得られたゲルの非線形光学定数 $d$ を測定したところ、5p.m/Vであった。2週間後、同様にして上記ゲルの非線形光学定数 $d$ を調べたところ、4p.m/Vであった。

このことより、実施例3で得られたゲル中の一般式(Ⅴ)で表される化合物に印加した配向性は、時間が経過してもほとんど緩和されていないことが

分かる。

< 発明の効果 >

以上のように、この発明の高分子架橋体は、ガラスとの反応性が高いものであり、鎖状高分子同士が強固に架橋されているので、溶媒に抽出されにくいものである。

また、上記鎖状高分子が2次の非線形光学効果を示すものとした場合は、鎖状高分子同士が強固に架橋されており、印加された配向が時間が経過しても緩和され難いものとなり、2次の非線形光学効果が弱まらないため、波長変換素子材料として好適に使用することができる。